

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔性高分子膜に溶媒可溶性ふっ素樹脂とふっ化黒鉛との混合物を塗布した酸素透過性複合膜。

【請求項2】ふっ化黒鉛の化学式が C_nF_n または C_2F_n のいずれかである請求項1記載の酸素透過性複合膜。

【請求項3】ふっ化黒鉛の粒径が $10\mu m$ 以下である請求項1記載の酸素透過性複合膜。

【請求項4】多孔性高分子膜がふっ素樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィンのいずれかを主成分とする請求項1記載の酸素透過性複合膜。

【請求項5】酸素を活物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器を備え、前記ガス拡散電極の空気取り入れ側と前記電池容器の内面との間に溶媒可溶性ふっ素樹脂とふっ化黒鉛の混合物を多孔性高分子膜に塗布した酸素透過性複合膜を介在させた電池。

【請求項6】多孔性高分子膜がふっ素樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィンのいずれかを主成分とする請求項5記載の電池。

【請求項7】酸素透過性複合膜の溶剤に可溶なふっ素樹脂とふっ化黒鉛との混合物を塗布した側が、空気取り入れ孔を有する電池容器の内面に当接され、前記酸素透過性複合膜の多孔性高分子膜側に、直接ガス拡散電極が接している請求項5または6のいずれかに記載の電池。

【請求項8】前記酸素透過性複合膜の溶媒可溶性ふっ素樹脂とふっ化黒鉛との混合物を塗布した側が、直接ガス拡散電極に接し、前記酸素透過性複合膜の多孔性高分子膜側が空気取り入れ孔を有する前記電池容器の内面に当接している請求項5または6のいずれかに記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素透過性複合膜およびその複合膜を用いた電池に関し、特に酸素を活物質に用いるガス拡散電極を備えた電池の酸素透過性複合膜およびその複合膜を用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】ガス拡散電極を備え、酸素を活物質とする電池としては、空気電池、燃料電池などがある。電解質には、アルカリ性、中性、酸性の電解質または固体電解質が使用される。

【0003】特に、溶液を電解質として使用する電池においては、ガス拡散電極（酸素極）より、内部の電解液の蒸気圧に応じて水蒸気の出入りがあり、電池内電解液の濃度変化、体積変化が起こり、これが電池諸特性に影響を与えていた。ボタン形電池を例にとり、図2を用いてその状況を説明する。図中、1は酸素極（空気極）、2はガス拡散性はあるが、液体は阻止するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製撥水膜である。3は外部からの空気取り入れ孔、4は酸素極の支持と空気の拡散を行う多孔膜、5、6はセパレータ、7は水酸化カリウ

2

ム水溶液と汞化亜鉛粉末との混合体からなる負極である。一般にアルカリ電解液には水酸化カリウム水溶液を使用し、その濃度は30～35%である。このため、相対湿度が47～59%より高いと、外部の湿気を取り込み電解液濃度の低下と体積膨脹とが起こり、放電性能の低下、電解液の漏液を生じていた。一方、相対湿度が前記以下の場合には電解液の蒸発が起こり、内部抵抗の増大や放電性能の低下をもたらししていた。したがって、環境雰囲気によって著しい影響を受けやすいため長期保存後の特性に問題があり、空気電池や燃料電池はある特定分野用に設計されるにとどまり、汎用化を図る上で大きな課題を有していた。なお、図中8は負極容器、9は絶縁ガasket、10は正極容器である。

【0004】これらの課題を改善するため、従来より種々の対策が検討されてきた。たとえば、空気孔周辺の一部に電解液と反応する物質を挿入し、電池外部への電解液漏出を防止する。あるいは紙または高分子材料よりなる不織布などの電解液吸収材を設けて、電池外部への電解液漏出を防止する。さらには空気取り入れ孔を極端に小さくして酸素の供給量を制限してまでも、水蒸気や炭酸ガスの電池内部への侵入を防止するなどの提案がなされている。しかし、いずれの方法も漏液防止や放電性能、特に長期間での性能に大きな課題を残していた。これらの主要原因は空気中の水蒸気の電池内への侵入による電解液の希釈と体積膨脹、および炭酸ガスの侵入による炭酸塩の生成に基づく放電反応の阻害と空気流通経路の閉塞によるもので、外気が低湿の場合には逆に電解液中の水分の蒸発が性能低下の原因となっていた。この原因を取り除くため、近年では、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、選択的に酸素を優先して透過する膜を介して空気を酸素極に供給する方法、例えばポリシロキサン系の無孔性の均質な薄膜や金属酸化物、あるいは金属原子を含有する有機化合物の薄膜と適宜な多孔質膜とを一体化させた膜とを用いる方法が提案されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在までのところ、十分に有効な酸素ガス選択透過性が得られないことや水蒸気、炭酸ガスの透過阻止能が十分でないことから、十分な放電性能が得られず、長期の使用や貯蔵に耐えられないという技術課題をもっていた。

【0006】そこで本発明は上記の電池の貯蔵性、長期使用における性能を改善するとともに低負荷から高負荷に至る放電条件で十分な放電性能を得るために、大気中の酸素ガスを選択的に電池内に取り入れ、大気中の水蒸気および炭酸ガスの電池内への侵入を長期にわたり防止する有効な酸素透過性複合膜およびその複合膜を用いた電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の酸素透過性複合膜は、溶媒可溶性ふっ素樹

3

脂と、ふっ化黒鉛との混合物を塗布した多孔性高分子膜を主体として構成するものである。また本発明の上記複合膜を用いた電池は、酸素を活物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器を備え、前記ガス拡散電極の空気取り入れ側と前記電池容器の内側との間に、溶媒可溶性ふっ素樹脂とふっ化黒鉛との混合物を塗布した多孔性高分子膜を主体として構成する酸素透過性複合膜を介在させたものである。

【0008】

【作用】一般にふっ素系高分子物質は撥水性に富み、かつ耐薬品性に優れており、本発明において用いた溶媒可溶性ふっ素樹脂だけを多孔性高分子膜に塗布した場合にも優れた酸素選択性透過膜が得られるが、この場合には多孔性高分子膜とふっ素樹脂との親和性が小さいため、ふっ素樹脂が不均一に凝集し、特に塗布量が少ない場合には多孔膜表面全体をふっ素樹脂で覆うことが難しいという問題点があった。このため多孔性高分子膜表面全体がふっ素樹脂で覆われた膜を安定して作るにはある程度塗布量を多くする必要があるが、そうすると酸素透過速度をより向上させることが困難である。この場合、溶媒可溶性ふっ素樹脂に粉体を混合することで塗布量が多い場合にも酸素透過性を向上させることができる。しかし、粉体の粒径が大きい場合には複合膜の膜厚が大きくなり電池の構成上問題が残る。本発明はふっ素樹脂中に粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のふっ化黒鉛を混合することで複合膜の膜厚を薄くすることができ、さらに、塗布量が少ない場合にも多孔膜表面をふっ素樹脂で覆うことができることを見出したもので、この構成により上述の複合膜は後述の実施例における気体透過率測定装置およびカップ法によるガス透過速度の結果、並びに電池試験の結果から明らかなように、電池用としての良好な酸素透過速度と、水蒸気や炭酸ガスを大気から遮断する効果をとともに満足すべき状態に保ち、実用的な電池に要求される高

4

負荷放電性能と、高湿度や低湿度の雰囲気下で長時間放電した場合の性能もともに満足することとなる。

【0009】

【実施例】以下に本発明の実施例の酸素透過性複合膜およびその複合膜を用いた電池を図面を参照して説明する。

【0010】溶媒可溶性ふっ素樹脂（商品名：サイトップ、旭硝子（株）製）2.5wt%溶液1ミリリットルに粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のふっ化黒鉛30mgを加え十分に攪拌、分散させる。場合によっては超音波を当てることにより、均一な分散混合物を得る。支持膜であるふっ素樹脂系多孔質膜上に金枠を設け、これに上記の分散混合物を塗布した後、溶媒を室温で自然蒸発させることにより、実施例1の複合膜を得る。

【0011】実施例1でふっ化黒鉛を70mgとしたものを実施例2とする。実施例1でふっ化黒鉛を100mgとしたものを実施例3とする。

【0012】実施例1で支持膜をポリエーテルスルホンにしたものを実施例4とする。実施例1で支持膜をポリオレフィン系多孔膜にしたものを実施例5とする。

【0013】実施例1～5でふっ化黒鉛の粒径を $20\mu\text{m}$ 以下としたものをそれぞれ実施例6～10とする。

【0014】ふっ素樹脂多孔質膜のみを用いたものを比較例1とする。実施例1でふっ化黒鉛を混合していないものを比較例2とする。

【0015】以上の実施例1～10までの複合膜と比較例1、2の膜の酸素透過速度を差圧式ガス透過率測定装置（柳本製作所（株）製、GTR-10XD）を用いて測定し、水蒸気の透過速度をJIS-Z0208に準じたカップ法により測定した。

【0016】以上の結果を（表1）に示した。

【0017】

【表1】

	膜厚	酸素透過速度	水蒸気透過速度	分離比
比較例 1	130	7.0×10^{-2}	7.0×10^{-2}	1.0
比較例 2	40	5.3×10^{-5}	2.9×10^{-5}	1.8
実施例 1	65	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}	20.0
実施例 2	105	2.5×10^{-4}	2.0×10^{-5}	12.5
実施例 3	120	4.7×10^{-4}	2.8×10^{-5}	16.8
実施例 4	193	4.7×10^{-4}	5.5×10^{-5}	8.5
実施例 5	105	4.8×10^{-4}	6.4×10^{-5}	7.5
実施例 6	85	1.3×10^{-4}	2.0×10^{-5}	6.7
実施例 7	130	2.7×10^{-4}	4.2×10^{-5}	6.5
実施例 8	149	4.8×10^{-4}	7.8×10^{-5}	6.2
実施例 9	215	4.7×10^{-4}	7.5×10^{-5}	6.2
実施例 10	126	4.7×10^{-4}	8.7×10^{-5}	5.4

単位：膜厚 μm ，透過速度 $\text{ml}(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$

【0018】なお、(表1)中の分離比は(酸素の透過速度) / (水蒸気の透過速度)であり、水蒸気に対する酸素の選択透過性を示すものである。

【0019】粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のふっ化黒鉛を用いた実施例1～5と粒径が $20\mu\text{m}$ 以下のふっ化黒鉛を用いた実施例6～10の膜厚を比較した場合、前者は後者よりも膜厚が $20 \sim 30\mu\text{m}$ 程度薄い。水蒸気透過速度を比較すると、実施例1～5の方が実施例6～10より撥水性が高い。また、酸素透過速度に関しては実施例1～5と実施例6～10の間に大きな差はない。一方、実施例1～10のふっ化黒鉛を混合した複合膜はふっ化黒鉛を混合していない比較例2よりも水蒸気透過速度がわずかに上がっているが、酸素透過速度はそれ以上に向上している。これらの結果より、ふっ化黒鉛の粒径を小さくすることにより、すぐれた酸素選択性を維持したまま、膜厚を薄くすることができることが分かる。また、実施例1～5からわかるように、ふっ化黒鉛の添加量を変化させることにより水蒸気透過速度を大きく変化させず酸素透過速度を変化させることが可能である。

【0020】また、本実施例の効果を確認するために、実施例1および実施例4、5のふっ化黒鉛を混合した複合膜を使用した電池と、複合膜を使用していない電池

(比較例1、2)を試作し、評価、検討した。実施例においては試験の便宜上、図1に示すボタン形電池を構成した。図1において、複合膜11を用いている以外の構成は、図2のボタン形電池の構成と同一のためその説明を省略する。まず、複合膜を使用していない比較例1の場合は図2と全く同一に構成した。比較例2の場合は、溶媒可溶性ふっ素樹脂のみを塗布した多孔性高分子膜を複合膜11の代りに用いている。複合膜11を使用した実施例は、図1に示すようにPTFEの多孔膜2と酸素の拡散を行う多孔体4との間にそれぞれの実施例の複合膜11が介在した構成としたものである。試作した電池の寸法は直径 11.6mm 、総高 5.4mm であり、比較的高負荷(75Ω)で 20°C 、常湿($60\%\text{RH}$)での連続放電により電池内への空気中の酸素の取り込み速度の充足性を評価し、比較的低負荷($3\text{k}\Omega$)で 20°C 、高湿度($90\%\text{RH}$)、および低湿度($20\%\text{RH}$)での長期間連続放電により、長期の放電期間中における雰囲気からの水蒸気の電池内への取り込みや電池内の水分の蒸発、および炭酸ガスの取り込みなど電池性能への影響度を評価した。(表2)に試作電池の内訳を示す。

【0021】

【表2】

試験項目	常湿・重負荷試験		高湿・軽負荷試験		低湿・軽負荷試験	
	放電時間 (hr)	平均作動 電圧 (V)	放電時間 (hr)	重量変化 (mg)	放電時間 (hr)	重量変化 (mg)
比較例 1	15.2	1.17	250	+105	230	-120
比較例 2	3.5	1.00	1170	+ 7	1160	- 8
実施例 1	15.4	1.16	1169	+ 8	1160	- 8
実施例 4	15.5	1.16	1167	+ 10	1159	- 9
実施例 5	15.4	1.16	1166	+ 10	1159	- 9

【0022】(表2)において放電終止電圧はいずれも0.9Vであり、重量変化は放電試験前後の増減を示しており、主として放電中の水分の取り込み、あるいは蒸発の多少を示唆する数値である。これらの電池の特性を複合膜を使用していない比較例1と対比すると最も端的に本実施例の効果が説明できる。まず20℃、常温での高負荷試験では放電期間が短く、水分の取り込みや蒸発の影響や炭酸ガスの影響が少ないので、電池の性能は酸素の供給速度が十分であれば水分や炭酸ガスの透過阻止はあまり考慮する必要がない。したがって、このような条件では比較例1でも優れた特性が得られる。一方、高負荷放電に対する酸素透過速度が十分ではない比較例2では、放電時間が非常に短くなっている。これに対し、前述の実施例1および実施例4、5は比較例1と同等の放電特性が得られており、複合膜を酸素が透過する速度が放電反応で酸素が消費される速度に十分追従していることを示している。

【0023】一方、低負荷放電の場合は放電期間が長く、しかも外気が高湿度あるいは低湿度の場合には酸素の供給速度よりも水分や炭酸ガス、特に水分の透過防止が優れた電池特性を得るために重要となり、水分や炭酸ガスの透過阻止機能をもたない比較例1は水分の枯渇、あるいは水分の過剰取り入れによる漏液による空気孔の閉塞などにより、放電途中で高圧が低下し、高負荷試験で得られた放電容量の一部分に相当する容量が得られるに過ぎない。また、放電途中での漏液は実用面で致命的な問題である。一方、比較例2は、高負荷放電は不十分であるが、低負荷放電に対しては良好であり、放電容量も比較例1の高負荷試験の容量とほぼ等しいことから、水分の透過阻止効果は十分であり、酸素透過性も低負荷放電に対しては十分であることがわかる。これに対し、実施例1および実施例4、5はさきわめて優れた性能を示し、これらは高負荷試験の放電容量とほぼ等しい容量が得られている。これらの傾向は試験雰囲気が高湿度、低湿度、いずれの場合とも同様である。このことは、実施例の場合、複合膜の水分の透過阻止効果が十分に発揮さ

れていることを示している。

【0024】以上を総合して、多孔性高分子膜に溶媒可溶性ふっ素樹脂とふっ化黒鉛の混合物を塗布した酸素透過性複合膜を用いた試作電池は、高負荷特性、低負荷特性とも優れ、外部雰囲気の変化に対しても良好であり、優れた電池を提供できることが結論できる。なお、ふっ化黒鉛には、化学式が CF_n または C_2F_n のいずれのものを用いても同じ効果が得られる。なおまた、実施例では複合膜を電池容器との間に空気拡散用の多孔膜を介して設置したが、複合膜の機械的強度が十分な場合は、前記空気拡散用の多孔膜を除いても電池特性の差異はないことを確認している。さらに、上記実施例では複合膜を、酸素極との間に酸素極を支持する撥水膜を介して設置したが、酸素極の強度が十分であれば前記支持用の撥水膜は不要にでき、その場合にも電池特性は変わらないことを確認している。また、塩化アンモニウム、塩化亜鉛などの中性塩水溶液を電解液に用いた空気亜鉛電池に対しても、実施例で示したアルカリ性の電解液に用いた電池と同様の効果があることも確認しており、実施例と同様の理由で本発明の作用を説明できる。

【0025】

【発明の効果】以上の実施例の説明により明らかなように本発明の酸素透過性複合膜およびその複合膜を用いた電池によれば、溶媒可溶性ふっ素樹脂に粒径が $10\mu m$ 以下のふっ化黒鉛を混合することにより、粒径が $20\mu m$ 以下のふっ化黒鉛を用いた場合よりも膜厚を薄くすることができ、さらに撥水性および酸素透過性を向上させるという効果が得られる。また、この複合膜を用いることにより、電池用としての酸素透過能と同時に、水蒸気を大気から遮断する効果もともに有する優れた酸素透過性複合膜を実現できるものであり、さらにまた、中性もしくはアルカリ性の水溶液を電解液とする電池の高負荷から低負荷にわたる広い範囲で優れた実用性能と、優れた耐漏液性、長期貯蔵性を具備させることができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-200928

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	5/18	7016-4F		
	7/02	7188-4F		
	27/20	Z 6122-4F		
	27/30	D 8115-4F		
	27/32	8115-4F		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-11782	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成4年(1992)1月27日	(72)発明者	小川 昌彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72)発明者	野矢 重人 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72)発明者	江田 信夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

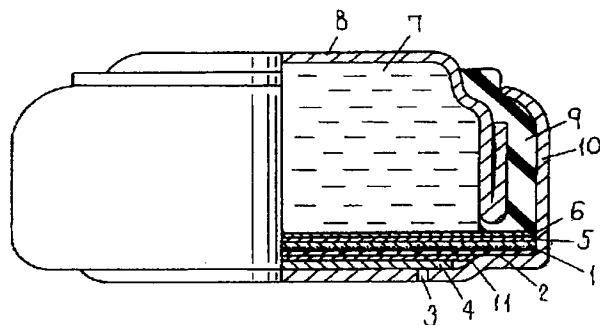
(54)【発明の名称】 酸素透過性複合膜およびその複合膜を用いた電池

(57)【要約】

【目的】 酸素を活物質に用いるガス拡散電極を備えた電池の、貯蔵性や長期使用における性能を向上する酸素透過性複合膜およびその複合膜を用いた電池を提供することを目的とする。

【構成】 多孔性膜に溶媒可溶性ふっ素樹脂と粒径が10 μ m以下のふっ化黒鉛の混合物を塗布し、水蒸気の透過を抑え酸素を選択的に取り込む酸素透過性複合膜11を得た。これにより、低負荷から高負荷までに至る放電条件で十分な放電性能が得られ、また貯蔵性や長期使用における性能に優れた電池を得ることができる。

- 1---酸素極(ガス拡散電極)
- 2---撥水膜
- 3---空気取り入れ孔
- 4---多孔膜
- 10---電池容器
- 11---酸素透過性複合膜



【図1】本発明の実施例の酸素透過性複合膜の検討に用いたボタン形空気亜鉛電池の半截縦断面図

【図2】従来のボタン形空気亜鉛電池の半截縦断面図

【符号の説明】

1 酸素極（ガス拡散電極）

* 2 撥水膜

3 空気取り入れ孔

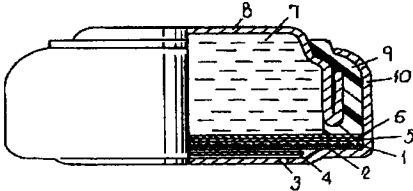
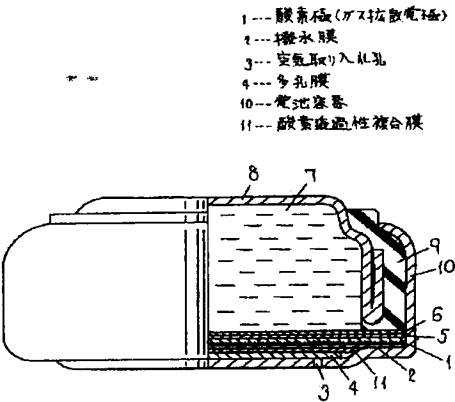
4 多孔膜

10 電池容器

* 11 酸素透過性複合膜

【図1】

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 12/06		F		
12/08		K		
// B 0 1 D 71/02	5 0 0	8822-4D		
71/32		8822-4D		